

(17)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-240204

(43)Date of publication of application : 12.09.1995

(51)Int.Cl.

H01M 4/86
H01M 4/88
H01M 4/90
H01M 4/92
H01M 8/02

(21)Application number : 06-289937

(71)Applicant : JOHNSON MATTHEY PLC

(22)Date of filing : 24.11.1994

(72)Inventor : FROST JONATHAN C
GASCOYNE JOHN M
HARDS GRAHAM A

(30)Priority

Priority number : 93 9324101 Priority date : 23.11.1993 Priority country : GB

(54) POROUS ELECTRODE FOR FUEL CELL AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To achieve high performance and low cost by forming an uniform current distribution over the surface of an electrode by gradually increasing electrode catalyst loading in a direction along a gas flow channel from an inlet to an outlet.

CONSTITUTION: An electrode layer is formed in an inclined nonuniform region in such a manner that an electrode catalyst layer has the highest density in a gas inlet and has the lowest density in a gas outlet along an electrode axis parallel with an electrode base material. This effects an adjustment so that a non-uniform gas diffusion electrode is formed on the surface of an electrode depending on reactor gas composition or temperature gradient. As a result, an uniform current distribution can be achieved over the the surface of the electrode, and an active electrode catalyst can efficiently interact to realize high performance. A nonuniform layer can be simply and properly formed at low cost by screen printing technique.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of
rejection] 06.01.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is a gas-liquid permeability porous electrode containing the ununiformity electrode layer supported by at least one side face of a base material. An ununiformity electrode layer includes the 1st field suitable for adjoining a lot of gas inlets. Even if there are few said 1st fields per unit area, they have the 1st amount of one constituent. Furthermore, it is the electrode in which the amount of a constituent does not have an increment in a gas inlet to a gas outlet when said 2nd field has the 2nd amount of a constituent including the 2nd field in a certain part on the base material which is distant from the 1st field and the constituent of said 2nd amount per unit area is an electrode catalyst unlike the 1st amount.

[Claim 2] The electrode according to claim 1 with which an ununiformity layer contains one or more sorts of a high polymer, a gaseous-phase activity catalyst, a carbon particle/fiber, and contact resistance nature adhesives.

[Claim 3] The electrode according to claim 2 with which the polymeric material was chosen from polytetrafluoroethylene, polyethylene, a polyvinyl chloride, the proton conductivity polymer film electrolytes of a meltable gestalt, and such combination.

[Claim 4] An electrode given in any 1 term of claims 1-3 in which an ununiformity layer includes an electrode catalyst.

[Claim 5] The electrode according to claim 4 with which the electrode catalyst was chosen from the metal, the metallic oxide, the support mold metal, and the support mold metallic oxide.

[Claim 6] The electrode according to claim 5 with which the electrode catalyst was chosen from a platinum metal, gold, silver, and those alloys.

[Claim 7] For the amount of the electrode catalyst in an ununiformity electrode layer, a geometric area of an electrode is 2 1cm. Electrode according to claim 6 which is 0.01-10.0mg of hits.

[Claim 8] An electrode given in any 1 term of claims 1-7 in which an ununiformity layer includes a gaseous-phase activity catalyst.

[Claim 9] An electrode given in any 1 term of claims 1-8 which applied the ununiformity electrode layer to at least one metaled field.

[Claim 10] An electrode given in any 1 term of claims 4-9 to which the amount of an electrode catalyst decreased in a gas inlet to the gas outlet.

[Claim 11] An electrode given in any 1 term of claims 1-9 whose ununiformity electrode layers are the gestalten of a pattern.

[Claim 12] An electrode given in any 1 term of claims 1-11 in which the electrode formed the cathode or anode of a fuel cell.

[Claim 13] The membrane electrode assembly which contains at least one electrode of a publication in any 1 term of claims 1-10.

[Claim 14] The fuel cell containing an electrode according to claim 1.

[Claim 15] The manufacture approach: i constituent and solvent of an electrode which come to contain the following process are prepared to a paste, a paste is imprinted on one or more side faces of ii base material, and an ununiformity electrode layer is formed in them. Here an electrode layer Including the 1st field suitable for adjoining a lot of gas inlets, even if there are few said 1st fields per unit area, they have the 1st amount of one constituent. Furthermore, said 2nd field has the 2nd amount of a constituent including the 2nd field in a certain part on the base material which is distant

from the 1st field, and when the constituent of said 2nd amount per unit area is an electrode catalyst unlike the 1st amount, the amount of a constituent does not increase in a gas inlet to a gas outlet.
[Claim 16] The approach according to claim 14 an ununiformity electrode layer is the gestalt of a pattern.
[Claim 17] The approach according to claim 15 of forming an ununiformity electrode with screen printing.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the manufacture approach of the gas diffusion electrode which has the engine performance by which it was improved for using it for the manufacture approach of the improved electrode and its electrode, especially a fuel cell, and its electrode.

[0002]

[Description of the Prior Art] In a fuel cell, it is useful to recollect that the fuel which can be hydrogen, a hydrocarbon, or an oxygen content fuel like a methanol is oxidized with a fuel electrode (anode), and oxygen can be returned with a cathode. An electrolyte can contact an electrode and an electrolyte can be alkalinity or acidity, a liquid, or a solid-state. the phosphoric acid fuel cell (PAFC) of the liquid electrolyte operated at the temperature of 190-210 degrees C -- the type fuel cell nearest to commercialization -- it is -- a several MW utility dynamogenesis commercial scene -- heat and power were combined further -- namely, 50 - a number -- an application is found out in the cogeneration system of the range of 100kW -- I will come out. The fuel cell whose electrolyte is a solid-state polymer is known as a solid-state polymer fuel cell (SPFCs) or a proton exchange film fuel cell (PEMFCs). In order that proton conduction of the solid-state on the basis of the perfluoro sulfonic-acid matter may generally prevent the fall of the ionic conduction which passes along an electrolyte, it must hold in the hydrated gestalt between operations. This restricts the operating temperature of SPFC to 80-120 degrees C typically depending on an operating pressure. Here, SPFC can offer the output of power flux density far higher than PAFC, and can operate it efficiently at quite low temperature. For this reason, it is thought that SPFC will be used for the application of small-scale power generating for residences or the dynamogenesis for cars in the future. The zero emission regulation which is likely to restrict use of a future combustion engine especially is passed in the U.S. Demonstration of the prototypal SPFC power car is carried out to these applications now.

[0003] In these fuel cells, since it goes on at a useful rate, both the reactions of the anode reaction to which a fuel oxidizes, and the cathode reaction to which oxygen is returned need an electrode catalyst. It is an electrode catalyst the most efficient [noble metals, especially platinum] about all the low-temperature fuel cells operated at less than 300 degrees C, and stable, and, as for the electrolyte, it is found out with acidity or alkalinity as a matter of fact that it is useful to especially the fuel cell of an acid electrolyte like SPFC although it is good.

[0004] a platinum-electrode catalyst is distributed on the comparatively large microscopic conductivity carbon particle which is offered as a very small particle (20-50A) of large surface area, and offers desired catalyst loading, and is supported in many cases (always -- coming out -- there is nothing). An electrode is formed from the electrode catalyst matter in order to advance a fuel cell reaction efficiently, and these electrodes are designed so that contact between reagent gas, an electrolyte, and a noble-metals electrode catalyst may be optimized. Reactant gas goes into an electrode from back, an electrolyte invades from the front, and in order to enable a product, especially water to be spread outside from an electrode, an electrode must be porosity and is known as a gaseous diffusion (gas porous) electrode in many cases. Per [0.2] electrode surface product - 0.5 mg/cm² The efficient gas diffusion electrode using reaction low DIGU is developed for a fuel cell like PAFC using the acid electrolyte of a liquid. An electrolyte can permeate the part of the

vesicular structure of a catalyst carbon carrier including most platinum-electrode catalysts, and in order that 90% or more of electrode catalyst may carry out a fuel reaction as a matter of fact, it is used efficiently.

[0005] as a practical question, a gas diffusion electrode is formed as one or more layers including the electrode catalyst matter and other non-catalyst components, for example, a giant-molecule binder, -- having -- a porous conductive base material matter (paper, cloth, foam), for example, conductive carbon matter, top -- or [especially] in the case of a non-acidity fuel cell, it is supported on the metal mesh of nickel, or a steel plate. In SPFC, it is combined with the solid-state polymer electrolyte which is the gestalt of the thin film, and an electrode forms the set unit of one known as a membrane electrode assembly (MEA). It is experienced that it is unsuitable for using it for a solid-state polymer fuel cell (SPFCs) generally, and the porosity gas diffusion electrode which was developed for the phosphoric acid fuel cell (PAFC) and by which the catalyst was supported and carried out is because only usually very low current density is obtained. This is for a platinum-electrode catalyst front face not to recognize deer existence very only at a three-phase-circuit interface, i.e., the part where a film electrolyte contacts an electrode catalyst and adjoining gas pore directly. This is most easily produced all over the electrode which association to the film produces. Since an electrolyte does not invade to the deep part of an electrode, only the very slight depth of an electrode is used. Therefore, in order that a solid-state polymer fuel cell may make contact level of platinum the maximum in the front face of an electrode in the conventional technique, they are 4 mg/cm² typically per electrode. The electrode which contains non-supported mold platinum black in a rate by high noble-metals loading is used. In spite of low platinum use, the engine performance of SPFCs in the conventional technique is high as compared with PAFC. They are 500 mA/cm² at 0.72V. As for current density and reagin, the pressure of H₂ / air, and five atmospheric pressures and temperature [of 80 degrees C] ** are reported. Here, the platinum initial complement of these electrodes of the conventional technique is about 20g/kW. In order for SPFC to become equipment which can be used for a wide range transportation application for the reason of cost again, generally the platinum initial complement is recognized that it is required to lower to the level of about 0.5g/kW or less. since [furthermore,] the power-flux-density output of a stack is increased (that is, the volume which a stack occupies for a given power output is reduced) -- a cel electrical potential difference -- about 0.7 -- while maintaining to V -- an operating current consistency -- 1 A/cm² It is necessary to raise above.

[0006] In order to lower cost and to improve the engine performance, the effective-surface product of the electrode catalyst used for these electrodes needs to be increased remarkable. Therefore, in order to make the range of a three-phase-circuit interface increase by recently, the approach of a large number which mixed with the proton conduction electrolyte at electrode structure is indicated. For example, U.S. Pat. No. 4876115 (U.S. federal government energy section) is indicating SPFC which has the gas diffusion electrode of the reforming carbon carrier catalyst formed by applying the solution of the gestalt of the fusibility of the proton conductivity matter to the front face of a porosity gas diffusion electrode. The desirable electrolyte matter is a perfluorocarbon copolymer which Du Pont is marketing as Nafion (trademark). Moreover, WO 92/15121 (U.S. federal government energy section) is indicating the SPFC electrode of the very thin electrode layer formed from ink including a carbon support platinum catalyst and Solubilization Nafion. It sets to an interface and an effective platinum front face is increase and 0.5 mg/cm². The engine performance equivalent to the platinum black electrode of the conventional technique in the condition of not supporting with platinum loading of the following can be attained.

[0007] Even if the availability of platinum improves, to develop the electrode structure of the higher engine performance and lower cost of the electrode catalyst matter being used as efficiently as possible, and its rate of reagin gas supply and removal of a product being high enough for making a useful consistency possible actually, and attaining the high power flux density of a fuel cell for this reason is still needed. The gas diffusion electrode is used for various kinds of electrochemistry cels of other other than a hydrogen-oxygen (air) fuel cell. As other applications, there are a metal-air cell, a metallic-oxide-hydrogen cell, a chlorine-alkali cathode, an ozone generating cathode, and a selectivity gas sensor device. The matter used for formation of such an electrode is combination with other various conductive carbon, a polymer, especially fluoropolymers like polytetrafluoroethylene

including the metal (or metallic oxide) generally divided minutely or the active-electrode catalyst metal (or one or more sorts of metals should put together) of a gestalt which was distributed and was supported by suitable conductive support like particle-like carbon in many cases. An active-electrode catalyst bed is usually applied to a carbon fiber paper, a carbon cloth, or a hard conductive base material like a metal mesh, and is combined firmly.

[0008] In order to create a gas diffusion electrode layer, the wide range process is used. There are many examples in the process of the conventional technique adopted in order to manufacture a gas diffusion electrode, and filtration, powder vacuum deposition, spray deposition, electrodeposition, casting, extrusion, rolling, and printing are included. It is important for the technique of these electrode manufacture processes that it is cautious of it being mainly related to forming one or more uniform layers of an active-electrode catalyst component about the homogeneity of formation of a barrier layer component and/or the thickness of a layer.

[0009] For example, in U.S. Pat. No. 4313972 (United Technologies), the manufacture process of a gas diffusion electrode is indicated, and when carbon and the dry powder containing a hydrophobic polymer carry out like the clouds of a particle on a base material in a chamber, distribute powder and subsequently attract powder on a base material with the application of a vacuum, it applies as a uniform layer on the front face of a base material.

[0010] On EP0026979 patent-application public presentation specifications (Asahi Glass Co., Ltd.), the printing process (screen-stencil) was used and the approach by screen-stenciling the paste which contains electrode powder on the front face of cation exchange membrane in thickness of 4 micrometers - 2mm using the screen of the number of mesh of 10-2400 is proposed. Subsequently, the calendaring of the electrode layer is carried out on the film (it is made to join together). The uniform electrode layer of thickness is formed in the front face of both both [one or]. Pastes are the electrode powder of platinum, and the hydrophobic polymer of polytetrafluoroethylene (PTFE). According to U.S. Pat. No. 4585711, platinum is distributed on a carbon catalyst and it is prepared by ****(ing) it in a PTFE strand by the combination approach.

[0011] In U.S. Pat. No. 3423247 (Union Carbide), the electrode containing the porosity conductivity body which has at least two zones is indicated. Permeability is high to breadth and a liquid electrolyte, the 2nd zone where the 1st zone is activity very much electrochemically and where it adjoins inside from the electrolyte side of an electrode in the 1st zone is gas permeability, and its property which crawls a liquid electrolyte is large. Each zone is formed from two or more layers, and a presentation and thickness are uniform [each layer / an electrolyte] by itself covering the whole electrode surface so that the inclination between two front faces of a sex and electrochemistry activity may be given soon. The desirable manufacture approach of an electrode is thermoplastic association.

[0012] U.S. Pat. No. 4091176 (Starmicarbon, BV) is indicating the porosity multilayer electrode equipped with the layer formed by combining a required number of layers together. U.S. Pat. No. 4185131 (United Technologies) screen-stencils the conductive matter on a porosity base material, and is indicating the electrochemistry cel electrode manufactured by finally carrying out the catalyst of the conductive layer. A series of layers of the conductive matter can be formed including the final process which carries out the catalyst of the outermost layer. In this indication, it is said that one fault of this approach is not suitable to use it with the carbon which carried out the catalyst beforehand.

[0013] The Europe patent application EP0100548 public-presentation specification (Asahi Glass Co., Ltd.) is indicating the manufacture approach of a gas diffusion electrode, and has mixed with the reformed carbon black powder (partially graphite-izing) into the three-dimension network WATO structure of PTFE at homogeneity. The manufacture approach of a gas diffusion electrode is indicated, the electrode layer of a catalyst combines with one field of a conductive plate, and the semi-permeable layer of PTFE combines U.S. Pat. No. 4585711 (Communications Satellite) with other fields of a plate. An electrode catalyst bed is distributed to the matrix of filament-like PTFE.

[0014] It is the platinum-electrode catalyst supported in WO 92/15121 (U.S. federal government energy section) 0.35 mg/cm² By making it distribute in the film of the proton conductivity matter by platinum loading of the following, the very thin activity catalyst bed containing a complex film is formed. This film is applied to a solid-state polymer electrolyte membrane by imprint from a Teflon

exfoliation blank under temperature and a pressure. This barrier layer is thin to homogeneity, and includes the uniform dispersed system of the supported electrode catalyst bed in a porous conductive binder layer.

[0015] Ideally, an electrolyte permeates sufficient extent to reach the inner surface of an electrode into an electrode, and reagent gas is contacted while an electrode catalyst exists by it in as many parts as possible. On the other hand, an electrode must fully be hydrophobicity on a property, in order to prevent what an electrolyte or water fills all the pores of an electrode for (the flooding of an electrode may be produced). When flooding arises, it becomes difficult that reagent gas is spread to a catalyst seat and for the resultant of a fuel cell to diffuse and come out of the electrode structure, and the engine performance of a fuel cell falls.

[0016] The indication of EP0110491 patent-application public presentation specification (Westinghouse Electric) is pursuing solving the problem of this flooding by preparing the electrode of the catalyst equally distributed to here and there [of the field of an electrode parallel to a base material]. This is attained by making a layer deposit on a base material, and each layer contains the various rates of a catalyst, hydrophobic floc, and hydrophilic floc. This layer structure object is useful to maintaining the exact balance between the electrode pore which crawls an electrolyte and permits the flow of gas, and the electrode pore which wettability is in an electrolyte and fills the electrolyte matter.

[0017] An electrode manufacturer's technique is mainly related to the approach (shortly, it has conductivity in the base material of selection firmly, and can combine with it) of using it for the presentation of an electrode catalyst bed, and formation of the uniform layer of the catalytic activity matter. There are many examples of the patent about manufacturing the electrode with which it was improved for attaining the demand on special structure and actuation. In GB1392353 (Zlehit), the electrode of the improved effectiveness will be indicated, if a layer is obtained by the approach of supporting as a metaled plate carries out mutual invasion of both a catalyst bed and the gas permeability layer mutually at an interface. This offers the inclination of the electrode catalyst for which concentration decreases towards separating from a base material.

[0018] The indication of GB1361985 has indicated the preparation approach of the electrode which the 1st fiber layer including a catalyst deposits on a base material, and the layer (coating) of the 2nd matter deposits on the 1st layer. The advantage of this electrode structure is that catalyst powder is maintained on a base material. The catalyst from the 1st layer is mixed with the 2nd layer with limited extent so that catalyst concentration may decrease towards separating from a base material perpendicularly.

[0019] Instruction of U.S. Pat. No. 4185131 is related with forming the electrode of uniform quality and one layer by using a screen-stencil technique. An electrode catalyst exists by equal concentration in all directions about a base material. In U.S. Pat. No. 3979227 (Katz et al.), it considers as the minimum deposition on the latter-part story of catalyst-izing at one hydrophobic matter, and deposition of almost all catalysts is attained on one hydrophilic field. The concentration of an electrode catalyst decreases towards moving to a right angle to a base material. Since deposition produces the advantage of this deposition in the part where an electrolyte can contact a hydrophilic field, it is said that use of an electrode catalyst is improved.

[0020] In each unit cell of an actual fuel cell stack, reagent gas is introduced after an electrode through a manifold, and, subsequently to after an electrode, the rear stirrup of the base material for electrode support is transmitted in the tooth back of an electrode via the channel of one formed in either of the close cracked gas flow channels, or a large number. The presentation will change, since reagent is consumed and a product is formed as gas meets a channel and flows.

[0021] For example, in the cathode of the acid electrolyte fuel cell with which oxygen is returned, an oxygen density will decrease, relative humidity will increase and temperature will become high as reagent gas meets a gas flow channel and flows from the inlet port of a cell to the outlet of a cell. Similarly, in the gas flow channel of an anode, change of a gas presentation and temperature will arise, while hydrogen fuel is consumed in existence of a steam. Moreover, when it is not supplied as pure hydrogen but the hydrogen which used the steam reforming or a fully established chemical process like partial oxidation, and was converted and separated from the hydrocarbon fossil fuel is supplied, the situation in an anode may become still more complicated. In this case, probably,

hydrogen fuel contains the carbon dioxide (when reforming of the methanol is carried out and it generates hydrogen bywater, it is 25 volume %) of considerable level, and the carbon monoxide of minute amount level (to 1 ppm - 2%). Concentration change of these gas will be produced according to both gaseous phase reaction of non-electrochemistry by which generating on the catalyst front face of the electrode material in the operating temperature of a fuel cell is known as consumption of hydrogen is consumed. It is existence of the carbon monoxide which acts as reaction catalyst poison which joins on a catalyst front face together strongly, and controls a desired hydro acid-ized reaction, and generation that there is especially an interest.

[0022] In all the present electrode creation processes, it is important to recognize to be formed in the direction whose uniform layer of the electrode component matter about the presentation of active-electrode catalyst loading and an electrode component corresponds with the field of an electrode substrate as illustrated by the conventional technique quoted above. It is the part of arbitration which met the gas flow channel, and the presentation of the electrode in contact with reagin gas is essentially fixed. Therefore, it is clear that each cel offers the equalized engine performance also with the quite low twist which could be attained by a reagin gas presentation and existence of a temperature gradient. In some fields to which the field (face) of an electrode is crossed, an active-electrode catalyst may be operated lower than a total utilization factor (namely, low effectiveness), and one reason of this has that the catalyst function of an active substance is inadequate for demonstrating the engine performance to maximum capacity in another field. Therefore, when the inclination of a reagin gas presentation or temperature exists, it is not advantageous to form in the flat surface of an electrode surface the gas diffusion electrode which has a uniform layer.

[0023] U.S. Pat. No. 4851377 (International Fuel Cells shrine) has tried to tackle this problem by forming the electrode which has uneven electrode catalyst loading. According to heterogeneity increasing the concentration of an electrode catalyst bed which met one shaft of an electrode, it is indicated, and this shaft is parallel to an electrode substrate. The advantage of this heterogeneity indicated is that gradual increase of electrode catalyst loading which is in agreement in the direction which met the gas flow channel from an inlet port to an outlet is the need, as uniform current distribution is attained over the front face of an electrode.

[0024] The purpose of this invention is tackling these problems in the manufacture phase of an electrode. This invention can make it possible to make the formula of an electrode barrier layer, and a demand of transportation/utilization factor of the gas flow / water of a specific fuel cell design of structure agree. Especially use of screen-stencil enables application by which predetermined [of one or more electrode layers which can be adjusted so that it may agree to a gas flow pattern and inclination] was controlled. Other demands can be attained changing the printing pattern of a cel, and by using a multilayer, in order to control both the depth of the layer in a pattern, and structure. Thus, this invention offers the approach of changing the electrochemistry activity property covering the flat surface of an electrode surface, in order to adapt itself to change of gas concentration and a flow rate, and fluctuation of water flux and temperature. The profits of this invention are offering the gas diffusion electrode matter of low cost with the high performance for applying to a fuel cell, and a presentation and structure of electrode material are specially adjusted so that it may agree in the demand on actuation of a fuel cell, by it, they make the maximum the electrochemistry engine performance which can be attained with a fuel cell, and make the maximum further efficient use of the electrode catalyst of the noble-metals base, and other components.

[0025]

[Means for Solving the Problem and its Function and Effect] This invention is what offers the porous electrode containing the uneven electrode layer supported by at least one side face of a base material of gas-liquid permeability. An uneven electrode layer The 1st field suitable for adjoining the inlet port of a lot of (bulk) gas is included. Even if there are few these 1st fields per unit area, they have the 1st amount of one constituent. This 2nd field has the 2nd amount of a constituent including the 2nd field in a certain part on the base material which is furthermore distant from the 1st field, and when the constituent of this 2nd amount per unit area is an electrode catalyst unlike the 1st amount, the amount of a constituent does not increase from a gas inlet between gas outlets. A base material is good with either the electronic conduction nature matter or a proton conductivity solid-state polymer film film.

[0026] An ununiformity layer can contain one or more sorts of high polymers, gaseous-phase activity catalysts, a carbon particle/fiber, or contact resistance nature adhesives. Thus, the amount of the constituent which changes in an ununiformity layer is chosen so that the high electrochemistry engine performance may be promoted. Appropriately, a polymeric material is chosen from polytetrafluoroethylene, polyethylene, a polyvinyl chloride or a proton conductivity polymer film electrolyte, and a gestalt with the meltable combination.

[0027] Preferably, an ununiformity layer includes the electrode catalyst which can be chosen from a metal, a metallic oxide, a support mold metal, or a support mold metallic oxide. Appropriately, an electrode catalyst is chosen from a platinum metal, gold, silver, and these alloys. The amount of the electrode catalyst of an ununiformity electrode layer is per [0.01] geometric area of an electrode - 10 mg/cm². It is good in the range. It depends for abundance on the application of an electrode.

[0028] Preferably, an ununiformity layer includes a gaseous-phase activity catalyst. It is found out that existence of this catalyst improves the engine performance with the specific presentation of the reactant gas of an anode or a cathode. An ununiformity layer can be applied to at least one field (face) of a base material, and this base material can be the electronic conduction nature matter or a proton conductivity solid-state polymer film. Similarly, a layer can be applied to one field of a base material, or can also be applied to one or more fields of a base material like for example, a gas side and an electrolyte side. Moreover, electrode catalysts are one or more front faces (surface) of the proton conductivity solid-state polymer film as used with the solid-state polymer fuel cell. It is also directly applicable.

[0029] Appropriately, the amount of an electrode catalyst decreases between a gas inlet and a gas outlet, or an ununiformity electrode layer is the gestalt of the pattern which is in agreement with the passage of a gas field flow (gas field flow). An electrode can form either the cathode of a fuel cell, or an anode. At least one of the electrode of the depends a membrane electrode assembly on this invention preferably. Appropriately, an electrode assembly forms the fuel cell containing at least one electrode created by this invention.

[0030] Moreover, this invention prepares to a paste :i constituent and the solvent which offer the manufacture approach of an electrode including the following process, and is ii. A paste is imprinted on one or more side faces of a base material, and an ununiformity electrode layer is formed. Here Including the 1st field suitable for an electrode layer adjoining the inlet port of a lot of gas, even if there are few these 1st fields per unit area, they have the 1st amount of one constituent. This 2nd field has the 2nd amount of a constituent including the 2nd field in a certain part on the base material which is furthermore distant from the 1st field, and when the constituent of this 2nd amount per unit area is an electrode catalyst unlike the 1st amount, the amount of a constituent does not increase between a gas inlet and a gas outlet.

[0031] Preferably, an ununiformity electrode layer is the gestalt of a pattern and an ununiformity layer is appropriately formed by the screen-stencil technique. The profits of this technique are simple for especially the thing for which an ununiformity electrode layer is created, and are being the probably most suitable technique for preparing the layer which harmonizes with a gas field flow or the configuration of other requests of some kind. As occasion demands, a multilayer electrode can be formed with this technique.

[0032] Although the following example explains this invention, it is for instantiation and is not limited.

[0033]

[Example] The vocabulary "the engine performance" is the measure of the cel electrical potential difference obtained with specific current density in one cel completed under the limited conditions. Including an anode, a cathode, and an electrolyte, in the case of a PEM fuel cell, generally one cel unit is summarized and is called a membrane electrode assembly (MEA). Moreover, there is a conductive collector plate, into it, a gas flow channel enters one front face, and is formed, and the entrance of the reagin gas of an anode, the hydrogen which reaches a cathode, and oxygen is offered, respectively. Usually, the field of the electrode containing the electrolyte containing an electrode layer contacts the front face of a film electrolyte. Subsequently, reagin gas is supplied through the porosity conductivity base material matter, and arrives at an electrolyte front face. the geometric surface area of the field of each electrode containing an electrode layer -- 232cm² it is -- one cel was

a sample used for the PEMFC stack which can come to hand in the present condition. This cel was operated on the practical conditions used for a PEMFC stack operation. The reagin gas which carried out gas conditioning of a solid-electrolyte membrane drying between performance measurements in order to protect was supplied to the cel as the hydrogen of the pressure of 30psig, and air of the pressure of 30psig(s). The temperature of a cel was maintained at 80 degrees C. The current density which is taken out from a cel and which is obtained was adjusted by applying the controlled adjustable electric load of increment, and the obtained cel electrical potential difference was measured when stable. Either as an anode equipped with the standard cathode estimated the electrode of this invention as a cathode equipped with the standard anode, and it was indicated for the following example.

[0034] Although the following example has mentioned the profits of the electrode which illustrates the application to a solid-state polymer fuel cell, what its electrode of this invention will be useful to the fuel cell (example, phosphoric acid, alkali, and methanol direct oxidation) of other types and other application of the gas diffusion electrode about which it argued in detail further previously will be clearly understood by this contractor.

[0035] the 1st voice -- it needs -- in this example, the ununiformity electrode layer is oriented, as it has the gestalt of the electrode catalyst which has loading with an inclination, the highest loading is in the field corresponding to a gas inlet and the lowest loading is in the field corresponding to a gas outlet. The profits of this ununiformity electrode layer are that the engine performance is improved rather than the same total electrode catalyst loading. This example gives a proof opposite to the indication of U.S. Pat. No. 4851377 (International Fyel Cells).

[0036] One front face of the base material of an example 1 porosity conductivity carbon fiber paper was coated with a non-supported mold platinum black catalyst electrode and mixture including the drainage system suspension of polytetrafluoroethylene (PTFE), and the oxygen reduction electrode (cathode) was created by forming an electrode layer. The rate of PTFE in an electrode layer was 6.6 % of the weight. Loading of platinum changed over the front face of an electrode, and coated the area equivalent to one third of the inlet ports of a gas passageway, and platinum loading formed the layer of 4.0 mg/cm² Pt. The area of the electrode equivalent to one third of the centers of a gas passageway was coated, platinum loading formed the layer of 2.0 mg/cm² Pt, the area of the electrode equivalent to one third of the outlets of a gas passageway was coated, and platinum loading formed the layer of 1.0mg/[cm]² Pt. gross mean platinum loading covering the activity area of the whole cathode -- such -- 2.33 mg/cm² it was . An electrode can be created by the approach of arbitration that generally the technical field concerned is carried out, for example, has spreading of a up to [a filter imprint, rolling, and a base material front face]. The electrode was dried, it heated for 30 seconds at 400 degrees C, and creation was completed.

[0037] In order to form the joint unit of one, as it usually carried out with the technique concerned, the membrane electrode assembly (MEA) was formed by combining an anode and a standard cathode with each field of a proton conductivity polymer film electrolyte by pressurization actuation in an elevated temperature. Although the standard anode was created like the above, it created by uniform platinum loading of 4.0 mg/cm² Pt over the whole front face of an electrode. The proton conductivity polymer film was film for XUS-13204.10 experiment by the Dow Chemical Co. (Freeport, Texas, USA). Before this film created MEA, it was washed.

[0038] On one front face of the same porosity conductivity carbon fiber paper base material as the example 1 of a comparison, mixture including the drainage system suspension of non-supported mold platinum black and polytetrafluoroethylene (PTFE) was coated, and the usual cathode was created by forming an electrode layer. gross mean platinum loading covering the activity area of the whole cathode -- 2.33 mg/cm² it is -- the amount of PTFE in an electrode layer was 6.6 % of the weight. Platinum loading presupposed that it is the same in the part of the arbitration of an electrode surface. This electrode was able to be created by the approach of the arbitration spreading to up to a filter imprint, rolling, and a base material front face. This was dried, it heated for 30 seconds at 400 degrees C, and creation was completed. MEA was similarly created with having indicated for Example 1.

[0039] As shown in drawing 1 , the engine performance of MEA containing the cathode equipped with the ununiformity layer is considerably superior to the engine performance of the usual cathode.

A high cell electrical potential difference is obtained from an ununiformity cathode with the given current density of arbitration. Although the total loading of the platinum-electrode catalyst on both cathodes is the same, a larger activity value and the larger engine performance are obtained by arranging many activity catalysts to the field near the gas-passageway inlet port where reagent concentration is the highest.

[0040] the 2nd voice -- it needs -- in this example, heterogeneity has formation of an electrode layer including the electrode catalyst in which the pattern corresponding to the gas flow channel formed in the gas flow plate attached after the electrode was formed. It left the field corresponding to the part where the rib of a gas flow plate contacts after an electrode without coating. The example of non-supported mold reaction black and the profits of this ununiformity layer are maintaining the engine performance, lowering reaction electrode catalyst loading.

[0041] On one front face of an example 2 porosity conductivity carbon fiber paper base material, mixture including the drainage system suspension of a non-supported mold platinum black electrode catalyst and polytetrafluoroethylene (PTFE) was coated, and the hydro acid-ized electrode (anode) was created by forming an electrode layer. The rate of PTFE in an electrode layer was 6.0 % of the weight. Electrode layer loading changed over the front face of an electrode substrate, and formed the pattern of coating and non-coating. This pattern was designed so that it might be in agreement with the pattern and accuracy of a gas passageway which cross the electrode back, coated with mixture including an electrode catalyst the field corresponding to the channel to which reagent gas flows, and did not coat the field corresponding to contact to the rib of the gas flow plate behind an electrode with mixture including an electrode catalyst. gross mean reaction loading covering the whole geometrical area of an anode -- 1.31 mg/cm² it was . The electrode mixed the solvent with the electrode lamination component, and created it by forming the paste which has the rheology property of a suitable paste to apply to a base material by use of screen printing. This paste was printed through the screen of the design which makes it possible to print only to the field corresponding to a gas flow channel. It masked in the field corresponding to the rib of the gas flow plate on a screen, and printing of a paste was prevented on the base material. The electrode was dried, it heated for 30 seconds at 400 degrees C, and creation was completed.

[0042] It is 4.0 mg/cm² like Example 1. The standard cathode containing the film of the uniform layer of platinum loading and the Dow Chemical Co. was created.

[0043] On one front face of the same porosity conductivity carbon fiber paper base material as the example 2 of a comparison, mixture including the drainage system suspension of non-supported mold platinum black and polytetrafluoroethylene (PTFE) was coated, and the usual cathode was created by forming a uniform electrode layer. gross mean platinum loading covering the activity area of the whole cathode -- 4.0 mg/cm² it is -- the rate of PTFE in an electrode layer was 6.0 % of the weight. Platinum loading presupposed that it is the same in the part of the arbitration of an electrode surface. This electrode was able to be created by the approach of the arbitration spreading to up to a filter imprint, rolling, and a base material front face. It dried, and the electrode was heated for 30 seconds at 400 degrees C, and completed creation. MEA was similarly created with having indicated for Example 2.

[0044] As shown in drawing 2 , the engine performance of MEA containing the anode equipped with the ununiformity layer is equivalent to the engine performance of MEA created using the usual anode. The cell electrical potential difference more nearly same than MEA equipped with the ununiformity anode in the whole range where current density is useful is obtained. the total loading of the platinum-electrode catalyst on the anode of an example -- 1.31 mg/cm² it is -- the example of a comparison -- 4.0 mg/cm² it is . Thus, it is possible to reduce the amount of the expensive required electrode catalyst matter, maintaining the same cell engine performance by forming an ununiformity electrode and arranging an electrode layer including an electrode catalyst only to the field used efficiently.

[0045] the 3rd voice -- it needs -- in this example, an ununiformity electrode layer is applied to a base material only to the field corresponding to a gas inlet, and it has the gestalt of the gaseous-phase catalyst content layer which is not applied in the field corresponding to a gas outlet. It sets for this specific example, and in itself, an electrode catalyst content layer is the usual homogeneity layer, and is applied on an ununiformity gaseous-phase catalyst content electrode layer. The profits of this

ununiformity electrode are the engine performance improved as a hydro acid-ized anode which processes the hydrogen fuel containing a carbon monoxide impurity of low level which is usually seen in the source of hydrogen fuel guided from reforming of a fossil fuel like methane or a methanol.

[0046] On one front face of an example 3 porosity conductivity carbon fiber paper base material, mixture including the drainage system suspension of the platinum gaseous-phase catalyst of carbon support and polytetrafluoroethylene (PTFE) was coated, and the hydro acid-ized cathode was created by forming an electrode layer. The catalyst contained in U.S. Pat. No. 5068161 20 % of the weight Pt supported with the approach of an indication on the Cabot Valcan XC72R carbon of creation. The rate of PTFE in an electrode layer was 30 % of the weight. Loading of a layer changed over the front face of an electrode substrate, and coated only the field equivalent to one third of the inlet ports of a gas passageway with the electrode layer. platinum loading of a coating field -- 0.35mg/cm² it was . gross mean platinum loading covering all the activity front faces of an anode -- 0.12 mg/cm² it was . This electrode can be created by the approach of the arbitration spreading to up to a filter imprint, rolling, and a base material front face. The electrode was dried and it heated for 15 minutes in 350-degree C nitrogen. Subsequently, the 2nd electrode catalyst content layer was applied on the gaseous-phase catalyst bed. An electrode catalyst bed is 2 232cm. It was the uniform layer which coated equally the full-geometric activity front-face top of an electrode. About the carbon support mold Pt/Ru catalyst containing 20-% of the weight Pt / 10-% of the weight Ru supported on Cabot Valcan XC72R, it is the common-name name of a meltable gestalt. It mixed with the Nafion polymer electrolyte membrane (Solution Technology of Mendenhall manufacture, Pennsylvania, USA) as a 5% solution of Nafion EW1100, the paste was created, and it applied to the electrode. The application approach was possible by the approach of arbitration, such as screen-stencil generally used by the technical field concerned, rolling, and spreading. platinum loading of this layer -- the whole of an electrode surface -- crossing -- 0.25 mg/cm² it was . The electrode was dried under the 70-degree C vacuum, and creation was completed.

[0047] They are 4.0 mg/cm² of non-supported platinum black like Example 1. MEA was created using the standard cathode containing the film of the uniform layer of loading, and the Dow Chemical Co.

[0048] The usual anode of the uniform layer of low platinum loading was created by coating the paste mixture which contains a publication, the same Pt/Ru catalyst, and the Nafion solid-state polymer electrolyte membrane of a meltable gestalt in Example 3 on one front face of the same porosity conductivity carbon fiber paper base material as the example 3 of a comparison. It applies by the same method as Example 3, it migrates to the whole electrode surface, and pastes are 0.25 mg/cm². The uniform layer of platinum loading was formed. The electrode was dried under the 70-degree C vacuum, and creation was completed. MEA was created like Example 3.

[0049] A result is shown in drawing 3 . Example 3 of this invention is called a "patch" electrode by the explanation in drawing, and calls the usual example of a comparison a "monolayer." 700 A/ft² About the cel electrical-potential-difference engine performance in current density, it is an air vent (bleed) in hydrogen fuel. It measured as a function of concentration. This approach given in U.S. Pat. No. 4910099 includes introducing a small amount of air into the flow of hydrogen fuel, in order to perform oxidation and removal of the carbon monoxide impurity of the low which will start degradation with electrode catalyst poison. Falling, when the engine performance of the single uniform electrode layer of the example 3 of a comparison in air vent zero places drawing 3 and changes it with the fuel with which hydrogen fuel contains a 40 ppm carbon monoxide (CO) is shown. If an air-bleeder is introduced and the level increases, the engine performance will improve and will reach the engine performance of the hydrogen which does not contain carbon monoxide poison soon. If the ununiformity electrode of Example 3 is used, some degradation will be too observed by the air vent of zero, but when an air vent is introduced by existence of a gaseous-phase catalyst phase, the engine performance improves quickly far by it. This originates in existence of the gaseous-phase catalyst content layer which promotes more efficient oxidation of carbon monoxide poison, before a carbon monoxide reaches an electrode catalyst content layer.

[0050] A drawing is for explaining the three above-mentioned modes.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the graph which shows the electrode engine performance by which it was improved when using the electrode which has the inclination of the electrode catalyst which decreases from the inlet port of gas to an outlet.

[Drawing 2] It is the graph which shows the electrode engine performance in case an electrode catalyst bed is in agreement with a gas field flow.

[Drawing 3] It is the graph which shows the electrode engine performance by which it was improved in case a gaseous-phase catalyst existed in a gas inlet.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-240204

(43) 公開日 平成7年(1995)9月12日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/86	M		
		B		
	4/88	C		
	4/90	X		
	4/92			

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-289937
(22) 出願日 平成6年(1994)11月24日
(31) 優先権主張番号 9 3 2 4 1 0 1 : 6
(32) 優先日 1993年11月23日
(33) 優先権主張国 イギリス (G B)

(71) 出願人 590004718
ジョンソン マッセイ バブリック リミ
テッド カンパニー
イギリス国, ロンドン イーシー1エヌ
8ジェイビー, ハットン ガーデン 78
(72) 発明者 ジョナサン チャールズ フロスト
イギリス国, ヘンリー アールジー9 5
エイチワイ, ベッパード コモン, チルタ
ーン ロード, シップレイク ファーム
コテージ (番地なし)
(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

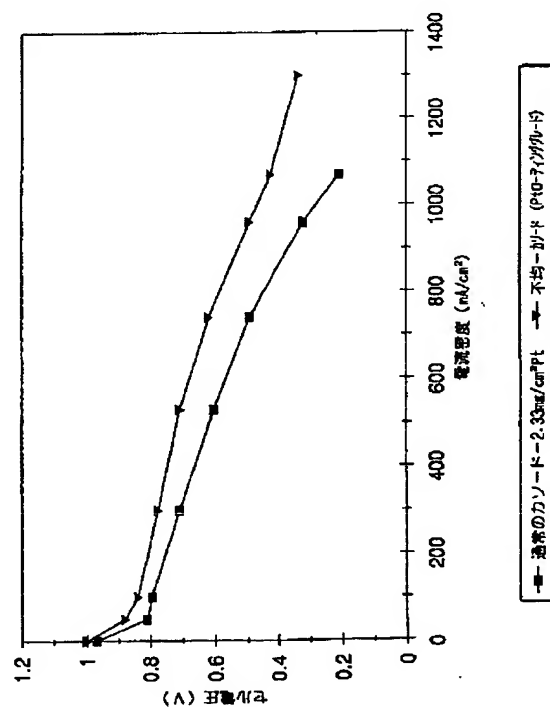
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池用の多孔質電極及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 燃料電池に適用するための高性能で低コストのガス拡散電極を、電極触媒ローディングを不均一にすることにより提供する。

【構成】 基材の少なくとも1つの側面に担持された不均一電極層を含む気体-液体透過性多孔質電極であって、不均一電極層は大量のガス入口に隣接するに適する第1領域を含み、前記第1領域は単位面積あたり少なくとも1つの構成成分の第1の量を有し、さらに、第1の領域から離れた基材上の或る箇所に第2領域を含み、前記第2領域は構成成分の第2の量を有し、単位面積あたりの前記第2の量は第1の量と異なり、構成成分が電極触媒の場合、構成成分の量はガス入口からガス出口まで増加がない電極。不均一層は電極物質、高分子物質、気相活性触媒等を含む。



(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材の少なくとも 1 つの側面に担持された不均一電極層を含む気体—液体透過性多孔質電極であって、不均一電極層は大量のガス入口に隣接するに適する第 1 領域を含み、前記第 1 領域は単位面積あたり少なくとも 1 つの構成成分の第 1 の量を有し、さらに、第 1 の領域から離れた基材上の或る箇所に第 2 領域を含み、前記第 2 領域は構成成分の第 2 の量を有し、単位面積あたりの前記第 2 の量は第 1 の量と異なり、構成成分が電極触媒の場合、構成成分の量はガス入口からガス出口までで増加がない電極。

【請求項 2】 不均一層が高分子物質、気相活性触媒、炭素粒子／繊維、接触抵抗性接着剤の 1 種以上を含む請求項 1 に記載の電極。

【請求項 3】 高分子物質がポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、可溶性形態のプロトン伝導性ポリマー膜電解質、及びこれらの組み合わせから選択された請求項 2 に記載の電極。

【請求項 4】 不均一層が電極触媒を含む請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の電極。

【請求項 5】 電極触媒が金属、金属酸化物、担持型金属、及び担持型金属酸化物から選択された請求項 4 に記載の電極。

【請求項 6】 電極触媒が白金族金属、金、銀、及びそれらの合金から選択された請求項 5 に記載の電極。

【請求項 7】 不均一電極層の中の電極触媒の量が、電極の幾何面積の 1 cm^2 あたり $0.01 \sim 10.0 \text{ mg}$ である請求項 6 に記載の電極。

【請求項 8】 不均一層が気相活性触媒を含む請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の電極。

【請求項 9】 不均一電極層を金属の少なくとも 1 つの面に適用した請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の電極。

【請求項 10】 電極触媒の量がガス入口からガス出口までで減少した請求項 4 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の電極。

【請求項 11】 不均一電極層がパターンの形態である請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の電極。

【請求項 12】 電極が燃料電池のカソード又はアノードを形成した請求項 1 ～ 11 のいずれか 1 項に記載の電極。

【請求項 13】 請求項 1 ～ 10 のいずれか 1 項に記載の電極を少なくとも 1 つ含む膜電極アSEMBリー。

【請求項 14】 請求項 1 に記載の電極を含む燃料電池。

【請求項 15】 次の過程を含んでなる電極の製造方法：

- i) 構成成分と溶剤とをペーストに調製し、
- ii) 基材の 1 以上の側面にペーストを転写して不均一電極層を形成し、ここで、電極層は、大量のガス入口に隣

2

接するに適する第 1 領域を含み、前記第 1 領域は単位面積あたり少なくとも 1 つの構成成分の第 1 の量を有し、さらに、第 1 の領域から離れた基材上の或る箇所に第 2 領域を含み、前記第 2 領域は構成成分の第 2 の量を有し、単位面積あたりの前記第 2 の量は第 1 の量と異なり、構成成分が電極触媒の場合、構成成分の量はガス入口からガス出口までで増加しない。

【請求項 16】 不均一電極層がパターンの形態である請求項 14 に記載の方法。

10 【請求項 17】 スクリーン印刷法によって不均一電極を形成する請求項 15 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、改良された電極とその電極の製造方法、特に燃料電池に使用するための改良された性能を有するガス拡散電極とその電極の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 燃料電池において、水素、炭化水素、又はメタノールのような酸素含有燃料であることができる燃料を燃料電極（アノード）で酸化させ、酸素をカソードで還元できることを想起することは有益である。電解質が電極に接触し、電解質はアルカリ性又は酸性、液体又は固体であることができる。 $190 \sim 210^\circ\text{C}$ の温度で運転する液体電解質の磷酸燃料電池（PAFC）は、最も商業化に近いタイプの燃料電池であり、数メガワットのユーティリティ動力発生市場、さらに熱及び動力を組み合わせた、即ち、 $50 \sim$ 数 100 キロワットの範囲のコジェネレーション系に用途を見いだすであろう。電解質が固体ポリマーである燃料電池は、固体ポリマー燃料電池（SPFCs）、又はプロトン交換膜燃料電池（PEMFCs）として知られている。一般にパーフルオロスルホン酸物質を基礎にする固体のプロトン伝導は、電解質を通るイオン伝導の低下を防ぐために、運転の間は水和した形態に保持しなければならない。このことは、運転圧力に依存して典型的に $80 \sim 120^\circ\text{C}$ に SPFC の運転温度を制限する。ここで、SPFC は PAFC よりもはるかに高い電力密度の出力を提供し、かなり低い温度で効率的に運転することができる。このため、SPFC は、将来、小規模の住宅用電力発生や車両用動力発生の用途に使用されると思われる。特に、将来の燃焼エンジンの使用を制限しそうなゼロ放出規制に米国において合格している。原型の SPFC 動力車両が、現在これらの用途に実物宣伝されている。

【0003】 これらの燃料電池において、燃料が酸化されるアノード反応と、酸素が還元されるカソード反応の両反応は、有用な速度で進行するために電極触媒を必要とする。貴金属、特に白金は、 300°C 未満で運転する全ての低温燃料電池について最も効率的で安定な電極触

50

(3)

3

媒であり、電解質は事実上酸性又はアルカリ性でよいが、SPFCのような酸性電解質の燃料電池に特に有用であることが見いだされている。

【0004】白金電極触媒は、大きい表面積の非常に小さい粒子（20～50 Å）として提供され、所望の触媒ローディングを提供する比較的大きい顕微鏡的導電性炭素粒子の上に分布して担持されることが多い（常にはではない）。電極は、燃料電池反応を効率的に進行させるために電極触媒物質から形成され、これらの電極は、反応体ガス、電解質、及び貴金属電極触媒の間の接触を最適化するように設計される。後方から反応ガスが電極に入り、前方より電解質が侵入し、生成物、特に水が電極から外に拡散することを可能にするために、電極は多孔質でなければならない、ガス拡散（ガスポーラス）電極として知られることが多い。電極面積あたり0.2～0.5 mg/cm²の反応ローディングを用いた効率的なガス拡散電極が、液体の酸電解質を用いたPAFCのような燃料電池のために開発されている。電解質は、白金電極触媒の殆どを含む触媒炭素担体の多孔質構造の部分に浸透することができ、事実上90%以上の電極触媒が燃料反応を遂行するために効率的に利用される。

【0005】実際問題として、ガス拡散電極は、電極触媒物質と他の非触媒成分例えば高分子バインダーを含み、1以上の層として形成され、多孔質の導電性基材物質、例えば導電性炭素物質（ペーパー、布、発泡体）の上に、又は特に非酸性燃料電池の場合には、ニッケルの金属メッシュやスチール極板の上に担持される。SPFCにおいて、電極は、薄い膜の形態である固体ポリマー電解質に結合され、膜電極アセンブリー（MEA）として知られる一体の集合単位を形成する。磷酸燃料電池（PAFC）のために開発された、担持され触媒された多孔質ガス拡散電極は、概して、固体ポリマー燃料電池（SPFCs）に使用するには不適切であることが経験されており、通常非常に低い電流密度のみが得られるためである。このことは、3相界面、即ち膜電解質が電極触媒及び隣接のガスポーラスと直接接触する箇所に、白金電極触媒表面が非常にわずかしかな存在しないためである。このことは、膜への結合が生じる電極の全面で最も容易に生じる。電解質は電極の深部まで侵入しないため、電極の非常にわずかの深さしか使用されない。したがって、従来技術において、固体ポリマー燃料電池は、電極の前面で白金の接触レベルを最大限にするために、電極あたり典型的に4 mg/cm²と割合に高い貴金属ローディングで未担持型白金黒を含む電極を利用する。低い白金利用にもかかわらず、従来技術におけるSPFCsの性能はPAFCに比較して高い。0.72 Vで500 mA/cm²の電流密度、反応体はH₂/空気、5気圧の圧力と80℃の温度、が報告されている。ここで、従来技術のこれら電極の白金必要量は約20 g/kWである。コストの理由により、また、SPFCが広範囲な輸

4

送用途に使用できる装置になるためには、白金必要量は約0.5 g/kW以下のレベルまで下げることが必要であると一般に認識されている。さらに、スタックの電力密度出力を増す（即ち、所与の電力出力のためにスタックが占める体積を減らす）ために、セル電圧を約0.7 Vに維持しながら、動作電流密度を1 A/cm²以上に高める必要がある。

【0006】コストを下げて性能を改良するためには、これら電極に利用される電極触媒の有効表面積の顕著な増加が必要である。したがって、最近、3相界面の範囲を増加させるために、電極構造にプロトン伝導電解質を混和した多数の方法が開示されている。例えば、米国特許第4876115号（米国連邦政府エネルギー部門）は、多孔質ガス拡散電極の前面にプロトン伝導性物質の可溶性の形態の溶液を適用することによって形成した、改質炭素担体触媒のガス拡散電極を有するSPFCを開示している。好ましい電解質物質は、デュポン社がNafion（商標）として市販しているパーフルオロカーボンコポリマーである。また、WO92/15121（米国連邦政府エネルギー部門）は、カーボン担持白金触媒と可溶化Nafionを含むインキから形成した非常に薄い電極層のSPFC電極を開示している。界面において有効な白金表面が増し、0.5 mg/cm²未満の白金ローディングで未担持の状態の従来技術の白金黒電極と同等な性能を達成することができる。

【0007】白金の利用性が向上したとしても、電極触媒物質が出来るだけ効率よく使用され、反応体ガス供給と生成物の除去の速度が現実的に有用な密度を可能にするに充分高く、このため燃料電池の高い電力密度を達成するといった、より高い性能とより低いコストの電極構造を開発することが依然として必要とされている。ガス拡散電極は、水素-酸素（空気）燃料電池の他にも、各種の他の電気化学セルに使用されている。他の用途としては、金属-空気電池、金属酸化物-水素電池、塩素-アルカリカソード、オゾン発生カソード、選択性ガスセンサーデバイスがある。このような電極の形成に使用する物質は、一般に、微細に分割した金属（又は金属酸化物）又は分散されて粒子状の炭素のような適当な導電性担体に担持された形態の活性電極触媒金属（又は1種以上の金属の組み合わせ）を含み、種々の他の導電性炭素とポリマー、特にポリテトラフルオロエチレンのようなフルオロポリマーとの組み合わせであることが多い。活性電極触媒層は通常は、炭素繊維ペーパー、炭素布、又は金属メッシュのような硬質の導電性基材に適用してしっかりと結合させる。

【0008】ガス拡散電極層を作成するために、広範囲なプロセスが使用されている。ガス拡散電極を製造するために採用されている従来技術のプロセスには多数の例があり、濾過、粉末真空堆積、スプレー堆積、電着、注型、押出、ローリング、印刷を含む。これらの電極製造

(4)

5

プロセスの技術は、活性層成分の形成の均一性及び／又は層の厚さに関して、活性電極触媒成分の1以上の均一な層を形成することに主として関係していることに注意することが重要である。

【0009】例えば、米国特許第4313972号(United Technologies社)において、ガス拡散電極の製造プロセスが開示されており、炭素と疎水性ポリマーを含むドライ粉末が、チャンバーの中で基材上に粒子の雲のようにして粉末を分散し、次いで真空を適用して基材上に粉末を吸引することにより、基材の表面上の均一な層として適用する。

【0010】EP0026979特許出願公開明細書(旭硝子社)では、印刷プロセス(スクリーン印刷)を使用し、10〜2400のメッシュ数のスクリーンを用いて、カチオン交換膜の表面上に電極粉末を含むペーストを4μm〜2mmの厚さにスクリーン印刷することによる方法を提案している。次いで電極層を膜の上にカレンダー掛けする(結合させる)。均一な厚さの電極層が、カチオン交換膜の1つの又は両方の表面に形成される。ペーストは例えば白金の電極粉末と、例えばポリテトラフルオロエチレン(PTFE)の疎水性ポリマーである。米国特許第4585711号によると、炭素触媒上に白金を分散し、配合方法によってPTFEストランドの中にそれを埋封することによって調製されている。

【0011】米国特許第3423247号(Union Carbide社)において、少なくとも2つのゾーンを有する多孔質導電性物体を含む電極が開示されている。第1のゾーンは電極の電解質側から内側に広がり、液体電解質に対して透過性が高く、電気化学的に極めて活性であり、第1のゾーンに隣接する第2のゾーンは、ガス透過性であり、液体電解質をはじく性質が大きい。各々のゾーンは複数の層から形成され、各々の層は、電解質はじき性と電気化学活性の2つの表面間の勾配を与えるように、電極面の全体にわたって組成と厚さがそれ自身で均一である。電極の好ましい製造方法は熱可塑性結合である。

【0012】米国特許第4091176号(Starmicarbon, BV)は、必要な数の層を一緒に結合することによって形成した層を備えた多孔質多層電極を開示している。米国特許第4185131号(United Technologies社)は、多孔質基材上に導電性物質をスクリーン印刷し、最終的に導電性層を触媒することによって製造する電気化学セル電極を開示している。導電性物質の一連の層を、最も外側の層を触媒する最終的な工程を含めて形成することができる。この開示において、この方法の1つの欠点は、予め触媒した炭素と共に使用するに適切でないことであると述べている。

【0013】欧州特許出願EP0100548公開明細書(旭硝子社)は、ガス拡散電極の製造方法を開示しており、改質したカーボンブラック粉末(部分的にグラファイト化)をPTFEの3次元ネットワーク構造体の中

6

に均一に混和している。米国特許第4585711号(Communications Satellite)は、ガス拡散電極の製造方法を開示しており、触媒の電極層が導電性極板の1つの面に結合し、極板の他の面にPTFEの半透過性の層が結合する。電極触媒層はフィラメント状のPTFEのマトリックスに分散する。

【0014】WO92/15121(米国連邦政府エネルギー部門)において、担持された白金電極触媒を0.35mg/cm²未満の白金ローディングでプロトン伝導性物質のフィルムの中に分散させることによって、複合フィルムを含む非常に薄い活性触媒層を形成している。このフィルムは、温度と圧力の下でテフロン剥離ブランクから転写によって固体ポリマー電解質膜に適用する。この活性層は均一に薄く、担持された電極触媒層の均一な分散系を多孔質の伝導性バインダー層の中に含む。

【0015】理想的には、電解質は、電極の内部表面に到達するに十分な程度に電極の中に浸透し、それによって出来るだけ多くの箇所で電極触媒の存在する中で反応体ガスと接触する。他方で、電極は、電解質又は水が電極の気孔を全て満たす(電極のフラッディングを生じることがある)ことを防ぐために、性質上十分に疎水性でなければならない。フラッディングが生じた場合、反応体ガスが触媒座に拡散することと、燃料電池の反応生成物が電極構造体から拡散して出ることが困難になり、燃料電池の性能が低下する。

【0016】EP0110491特許出願公開明細書(Westinghouse Electric社)の開示は、基材と平行な電極の面のあちこちに均等に分散した触媒の電極を調製することにより、このフラッディングの問題を解決することを目指している。このことは基材上に層を堆積させることによって達成され、各々の層は、触媒、疎水性凝集体、親水性凝集体の種々の割合を含む。この層状構造体は、電解質をはじき、ガスの流れを許容する電極ポアと、電解質に濡れ性があり、電解質物質を満たす電極ポアの間の正確なバランスを維持するのに役立つ。

【0017】電極製造業者の技術は、電極触媒層の組成と、触媒活性物質の均一な層の形成に使用する方法(それが今度は選択の基材にしっかりと導電性を有して結合することができる)に主として関係している。特殊な構造と操作上の要求を達成するための改良された電極を製造することに関する特許の例は多い。GB1392353(Zlehit)において、改良された効率の電極は、金属の極板が触媒層とガス透過性層の両方を、層が界面で互いに相互侵入するようにして担持する方法によって得られると開示している。これは、基材から離れる方向で濃度が減少する電極触媒の勾配を提供する。

【0018】GB1361985の開示は、触媒を含む第1の繊維層が基材上に堆積し、第2の物質の層(コーティング)が第1の層の上に堆積する電極の調製方法を

(5)

7

記載している。この電極構造の長所は、触媒粉末が基材上に保たれることである。第1の層からの触媒は、基材から垂直に離れる方向で触媒濃度が減少するように、第2の層と限られた程度で混ざり合う。

【0019】米国特許第4185131号の教示は、スクリーン印刷技術を使用することにより、均一な質と1つの層の電極を形成することに関する。電極触媒は、基材に関して全ての方向で均等な濃度で存在する。米国特許第3979227号(Katz ら)において、触媒化の後段階で、1つの疎水性物質には最小限の堆積とし、1つの親水性領域の上で殆ど全ての触媒の堆積を達成する。電極触媒の濃度は、基材に対して直角に動く方向で減少する。この堆積の長所は、電解質が親水性領域に接触することができる箇所では堆積が生じるため、電極触媒の利用が改良されると述べられている。

【0020】実際の燃料電池スタックの各々の単位セルにおいて、反応体ガスはマニホールドを通して電極の後に導入され、次いで電極担持用基材の後又は電極の後に密接した分離ガスフローチャンネルのいずれかに形成された1つ又は多数のチャンネルを経由して電極の背面を伝わる。ガスがチャンネルにそって流れるにつれ、反応体

が消費されて生成物が形成されるため、その組成は変化するであろう。

【0021】例えば、酸素が還元される酸電解質燃料電池のカソードにおいて、反応体ガスがセルの入口からセルの出口までガスフローチャンネルにそって流れるにつれ、酸素濃度は減少し、相対湿度は増加し、温度は高くなるであろう。同様に、アノードのガスフローチャンネルにおいて、水蒸気存在中で水素燃料が消費されながら、ガス組成と温度の変化が生じるであろう。また、純粋な水素として供給されるのではなく、水蒸気リホーミング又は部分酸化のような十分に確立された化学プロセスを用いて炭化水素化石燃料から転化・分離した水素が供給された場合、アノードにおける状況はさらに複雑になることがある。この場合、水素燃料は、相当なレベルの二酸化炭素(メタノールが水によって改質されて水素を生成する場合は25体積%まで)と微量なレベルの一酸化炭素(1ppm~2%まで)を含むであろう。これらのガスの濃度変化は、水素の消費が消費されるにつれて、及び燃料電池の運転温度における電極物質の触媒表面で発生することが知られている非電気化学の気相反応の両方によって生じるであろう。特に関心のあることは、触媒表面に強く結合して所望の水素酸化反応を抑制する反応触媒毒として作用する一酸化炭素の存在及び生成である。

【0022】上記に引用した従来技術に例示されているように、現状の全ての電極作成プロセスにおいて、活性電極触媒ローディングと電極成分の組成についての電極成分物質の均一な層が、電極基材の面と一致する方向に形成されていることを認識することが重要である。ガス

8

フローチャンネルにそった任意の箇所で、反応体ガスに接触する電極の組成は本質的に一定である。したがって、反応体ガス組成と温度勾配の存在により、各々のセルは、達成できるであろうよりもかなり低い平均化された性能を提供することは明らかである。このことの1つの理由は、電極の面(face)をわたるいくつかの領域において、活性電極触媒は全利用率より低く運転されることがあり(即ち、低効率)、別な領域において、触媒機能が最大能力まで性能を発揮するに活性物質が不十分なことがある。したがって、反応体ガス組成又は温度の勾配が存在するときに、電極面の平面に均一な層を有するガス拡散電極を形成することは有利ではない。

【0023】米国特許第4851377号(International Fuel Cells 社)は、不均一な電極触媒ローディングを有する電極を形成することにより、この問題に取り組むことを試みている。不均一性は電極の1つの軸にそった電極触媒層の濃度を増加することによると開示されており、この軸は電極基材に平行である。記載されているこの不均一性の長所は、電極の表面にわたって均一な電流分布が達成されるように、入口から出口へのガスフローチャンネルにそった方向に一致する電極触媒ローディングの漸増が必要なことである。

【0024】本発明の目的は、電極の製造段階でこれらの問題に取り組むことである。本発明は、電極活性層の処方と構造を、特定の燃料電池設計のガスフロー/水の輸送/利用率の要求に合致させることを可能にすることができる。特に、スクリーン印刷の利用は、ガスフローパターンと勾配に合致するように調整することができる。1以上の電極層の所定の制御された適用を可能にする。この他の要求は、セルの印刷パターンを変化させることにより、及びパターンの中の層の深さと構造の両方を制御するために多層を使用することにより達成することができる。このように、本発明は、ガス濃度と流量の変化、及び水フラックスと温度の変動に順応するために、電極表面の平面にわたる電気化学活性特性を変化させる方法を提供する。本発明の利益は、燃料電池に適用するための高性能で低コストのガス拡散電極物質を提供することであり、電極物質の組成と構造は、燃料電池の操作上の要求に合致するように特別に調整され、それによって燃料電池で達成できる電気化学性能を最大限にし、さらに貴金属ベースの電極触媒と他の成分の効率的な使用を最大限にする。

【0025】

【課題を解決するための手段及び作用効果】本発明は、基材の少なくとも1つの側面に担持された不均一な電極層を含むガス-液体透過性の多孔質電極を提供するものであって、不均一な電極層は、大量の(bulk)ガスの入口に隣接するに適する第1領域を含み、この第1領域は単位面積あたり少なくとも1つの構成成分の第1の量を有し、さらに第1の領域から離れた基材上の或る箇所に第

(6)

9

2の領域を含み、この第2の領域は構成成分の第2の量を有し、単位面積あたりのこの第2の量は第1の量とは異なり、構成成分が電極触媒の場合、構成成分の量はガス入口からガス出口の間で増加しない。基材は電子伝導性物質又はプロトン伝導性固体ポリマー膜フィルムのいずれかでよい。

【0026】不均一層は1種以上の高分子物質、気相活性触媒、炭素粒子／繊維若しくは接触抵抗性接着剤を含むことができる。このように、不均一層の中で変化する構成成分の量は、高い電気化学性能を促進するように選択される。適切には、高分子物質は、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、又はプロトン伝導性ポリマー膜電解質及びその組み合わせの可溶性形態より選択される。

【0027】好ましくは、不均一層は、金属、金属酸化物、担持型金属、又は担持型金属酸化物から選択されることができる電極触媒を含む。適切には、電極触媒は白金族金属、金、銀、これらの合金から選択される。不均一電極層の電極触媒の量は、電極の幾何学的面積あたり $0.01 \sim 10 \text{ mg/cm}^2$ の範囲でよい。存在量は電極の用途に依存する。

【0028】好ましくは、不均一層は気相活性触媒を含む。この触媒の存在は、アノード又はカソードの反応ガスの特定の組成と共に、性能を改良することが見いだされている。不均一層は基材の少なくとも1つの面(face)に適用することができ、この基材は電子伝導性物質又はプロトン伝導性固体ポリマー膜フィルムであることができる。同様に、層は基材の1つの面に適用するか、又は例えばガス面と電解質面のように基材の1以上の面に適用することもできる。また、電極触媒は、固体ポリマー燃料電池で使用されているように、プロトン伝導性固体ポリマー膜の1以上の表面(surface)に直接適用することもできる。

【0029】適切には、電極触媒の量はガス入口とガス出口の間で減少し、或いは、不均一電極層は、ガスフィールドフロー(gas field flow)の流路に一致するパターンの形態である。電極は燃料電池のカソード又はアノードのいずれかを形成することができる。膜電極アセンブリは、好ましくは、その電極の少なくとも1つが本発明によるものである。適切には、電極アセンブリは、本発明によって作成された少なくとも1つの電極を含む燃料電池を形成する。

【0030】また、本発明は次の過程を含む電極の製造方法を提供する：

- i) 構成成分と溶剤をペーストに調製し、
- ii) 基材の1以上の側面にペーストを転写し、不均一電極層を形成し、ここで、電極層は、大量のガスの入口に隣接するに適する第1領域を含み、この第1領域は単位面積あたり少なくとも1つの構成成分の第1の量を有し、さらに第1の領域から離れた基材上の或る箇所に第

10

2の領域を含み、この第2の領域は構成成分の第2の量を有し、単位面積あたりのこの第2の量は第1の量とは異なり、構成成分が電極触媒の場合、構成成分の量はガス入口とガス出口の間で増加しない。

【0031】好ましくは、不均一電極層はパターンの形態であり、適切には、不均一層はスクリーン印刷技術によって形成される。この技術の利益は、不均一電極層を作成することが特に簡単であり、ガスフィールドフロー又は何らかの他の所望の形状に調和する層を調製するための恐らく最も適切な技術であるといったことである。必要により、多層電極をこの技術によって形成することができる。

【0032】次の例によって本発明を説明するが、例示のためであって限定されるものではない。

【0033】

【実施例】用語「性能」は、限定された条件下で、完成された1つのセルにおいて特定の電流密度で得られるセル電圧の測度である。1つのセル単位はアノード、カソード、電解質を含み、PEM燃料電池の場合、一般にまとめて膜電極アセンブリ(MEA)と称す。また、導電性集電器プレートがあり、その中にガスフローチャンネルが1つの表面に入り込んで形成され、それぞれアノードとカソードに達する水素と酸素の反応体ガスの出入口を提供する。通常は電極層を含む電解質を含む電極の面が、膜電解質の表面と接触する。次いで反応体ガスは、多孔質導電性基材物質を通して供給され、電解質表面に達する。電極層を含む各々の電極の面の幾何学的表面積は 232 cm^2 であり、1つのセルは現状で入手できるPEMFCスタックに使用される見本であった。このセルはPEMFCスタック操作に使用される実際的な条件で操作された。固体電解質膜が性能測定の間に乾燥することを防ぐために調湿した反応体ガスを、 30 psig の圧力の水素と 30 psig の圧力の空気としてセルに供給した。セルの温度は 80°C に維持した。セルから取り出される得られる電流密度は、制御した増加分の可変の電気負荷を適用することによって調節し、得られたセル電圧は安定なときに測定した。本発明の電極は、標準アノードを備えたカソードとして、又は標準カソードを備えたアノードとしてのいずれかで評価し、次の例に記載した。

【0034】次の例は固体ポリマー燃料電池への用途を例証する電極の利益に言及しているが、当業者には、本発明の電極が他のタイプの燃料電池(例、磷酸、アルカリ、メタノール直接酸化)や、さらに先に詳しく議論したガス拡散電極の他の適用にも有益であろうことが明確に理解されるであろう。

【0035】第1の態様

この例において、不均一電極層は傾斜のあるローディングを有する電極触媒の形態を有し、最も高いローディングがガス入口に対応する領域にあり、最も低いローディ

(7)

11

ングがガス出口に対応する領域にあるように方向づけられている。この不均一電極層の利益は、同じ総電極触媒ローディングよりも性能が改良されることである。この例は、米国特許第4851377号(International Fye l Cells社)の開示と反対の証拠を与える。

【0036】例1

多孔質導電性炭素繊維ペーパーの基材の1つの表面に、未担持型白金黒触媒電極とポリテトラフルオロエチレン(P T F E)の水系サスペンションを含む混合物をコーティングし、電極層を形成することによって酸素還元電極(カソード)を作成した。電極層の中のP T F Eの割合は6.6重量%であった。白金のローディングは電極の表面にわたって変化し、ガス流路の入口の1/3に相当する面積をコーティングし、白金ローディングが4.0mg/cm² P tの層を形成した。ガス流路の中央の1/3に相当する電極の面積をコーティングし、白金ローディングが2.0mg/cm² P tの層を形成し、ガス流路の出口の1/3に相当する電極の面積をコーティングし、白金ローディングが1.0mg/cm² P tの層を形成した。カソードの全体の活性面積にわたる総平均白金ローディングはこのように2.33mg/cm²であった。電極は当該技術分野が一般に実施されている任意の方法によって作成することができ、例えばフィルター転写、ローリング、基材表面上への塗布がある。電極を乾燥し、400℃で30秒間加熱して作成を完了した。

【0037】一体の結合単位を形成するために当該技術で通常実施されてるようにして、高温での加圧操作によって、アノードと標準カソードをプロトン伝導性ポリマー膜電解質のそれぞれの面に組み合わせることにより、膜電極アセンブリー(ME A)を形成した。標準アノードは上記と同様にして作成したが、電極の表面全体にわたって4.0mg/cm² P tの均一な白金ローディングで作成した。プロトン伝導性ポリマー膜はダウケミカル社(Freepoort, Texas, USA)製のXUS-13204.10実験用膜であった。この膜はME Aを作成する前に洗浄した。

【0038】比較例1

同様な多孔質導電性炭素繊維ペーパー基材の1つの表面上に、未担持型白金黒とポリテトラフルオロエチレン(P T F E)の水系サスペンションを含む混合物をコーティングし、電極層を形成することによって通常のカソードを作成した。カソードの全体の活性面積にわたる総平均白金ローディングは2.33mg/cm²であり、電極層の中のP T F Eの量は6.6重量%であった。白金ローディングは電極表面の任意の箇所と同じとした。この電極はフィルター転写、ローリング、基材表面上への塗布の任意の方法で作成可能であった。これを乾燥し、400℃で30秒間加熱し、作成を完了した。ME Aを例1に記載したと同様にして作成した。

【0039】図1に示すように、不均一層を備えたカソ

12

ードを含むME Aの性能は、通常のカソードの性能よりもかなり優れている。不均一カソードから任意の所与の電流密度で高いセル電圧が得られる。両カソード上の白金電極触媒の総ローディングは同じであるが、反応体濃度が最も高いガス流路入口に近い領域に活性触媒を多く配置することにより、より大きい活性値と性能が得られる。

【0040】第2の態様

この例においては、不均一性は、電極の後に取り付けたガスフロープレートに形成したガスフローチャンネルに合致するパターンを形成した電極触媒を含む電極層の形成を有する。ガスフロープレートのリブが電極の後に接触する箇所に対応する領域はコーティングしないで残した。未担持型反応黒の例と、この不均一層の利益は、反応電極触媒ローディングを下げながら、性能を維持することである。

【0041】例2

多孔質導電性炭素繊維ペーパー基材の1つの表面上に、未担持型白金黒電極触媒とポリテトラフルオロエチレン(P T F E)の水系サスペンションを含む混合物をコーティングし、電極層を形成することによって水素酸化電極(アノード)を作成した。電極層の中のP T F Eの割合は6.0重量%であった。電極層ローディングは電極基材の表面にわたって変化し、コーティングと未コーティングのパターンを形成した。このパターンは、電極の後を横切るガス流路のパターンと正確に一致するように設計し、反応体ガスが流れるチャンネルに対応する領域には電極触媒を含む混合物をコーティングし、電極の後のガスフロープレートのリブとの接触に対応する領域には電極触媒を含む混合物をコーティングしなかった。アノードの幾何学面積全体にわたる総平均反応ローディングは1.31mg/cm²であった。電極は、電極層構成成分と溶媒を混合し、スクリーン印刷法の使用によって基材に適用するに適切なペーストのレオロジー特性を有するペーストを形成することによって作成した。このペーストは、ガスフローチャンネルに対応する領域のみに印刷することを可能にする設計のスクリーンを通して印刷した。スクリーン上のガスフロープレートのリブに対応する領域にはマスキングを施し、基材上にペーストの印刷を防いだ。電極を乾燥し、400℃で30秒間加熱し、作成を完了した。

【0042】例1と同様にして、4.0mg/cm²白金ローディングの均一な層とダウケミカル社の膜を含む標準カソードを作成した。

【0043】比較例2

同様な多孔質導電性炭素繊維ペーパー基材の1つの表面上に、未担持型白金黒とポリテトラフルオロエチレン(P T F E)の水系サスペンションを含む混合物をコーティングし、均一な電極層を形成することによって通常のカソードを作成した。カソードの全体の活性面積にわ

(8)

13

たる総平均白金ローディングは 4.0 mg/cm^2 であり、電極層の中の PTFE の割合は 6.0 重量%であった。白金ローディングは電極表面の任意の箇所と同じとした。この電極はフィルター転写、ローリング、基材表面上への塗布の任意の方法で作成可能であった。電極は、乾燥し、 400°C で 30 秒間加熱して作成を完了した。MEA を例 2 に記載したと同様にして作成した。

【0044】図 2 に示すように、不均一層を備えたアノードを含む MEA の性能は、通常のアノードを用いて作成した MEA の性能と同等である。電流密度の有用な範囲の全体で、不均一アノードを備えた MEA より同じセル電圧が得られる。例のアノード上の白金電極触媒の総ローディングは 1.31 mg/cm^2 であり、比較例では 4.0 mg/cm^2 である。このように、不均一電極を形成し、効率的に使用される領域にのみ電極触媒を含む電極層を配置することにより、同じセル性能を維持しながら、必要な高価な電極触媒物質の量を減らすことが可能である。

【0045】第 3 の態様

この例において、不均一電極層は、ガス入口に対応する領域にのみ基材に適用し、ガス出口に対応する領域には適用しない気相触媒含有層の形態を有する。この特定の例において、電極触媒含有層はそれ自身は通常の均一層であり、不均一気相触媒含有電極層の上に適用する。この不均一電極の利益は、メタンやメタノールのような化石燃料の改質から誘導される水素燃料源に通常見られるような低いレベルの一酸化炭素不純物を含む水素燃料を処理する水素酸化アノードとしての改良された性能である。

【0046】例 3

多孔質導電性炭素繊維ペーパー基材の 1 つの表面上に、炭素担持の白金気相触媒とポリテトラフルオロエチレン (PTFE) の水系サスペンションを含む混合物をコーティングし、電極層を形成することによって水素酸化カソードを作成した。触媒は、米国特許第 5068161 号に開示の方法で作成の Cabot Valcan XC72R 炭素の上に担持した 20 重量% Pt を含んだ。電極層中の PTFE の割合は 30 重量%であった。層のローディングは電極基材の表面にわたって変化し、ガス流路の入口の 1/3 に相当する領域のみを電極層でコーティングした。コーティング領域の白金ローディングは 0.35 mg/cm^2 であった。アノードの全活性表面にわたる総平均白金ローディングは 0.12 mg/cm^2 であった。この電極はフィルター転写、ローリング、基材表面上への塗布の任意の方法で作成可能である。電極を乾燥し、 350°C の窒素中で 15 分間加熱した。次いで第 2 の電極触媒含有層を気相触媒層の上に適用した。電極触媒層は、 232 cm^2 の電極の全幾何学的活性表面の上を均等にコーティングした均一層であった。Cabot Valcan XC72R の上に担持した 20 重量% Pt / 10 重量% Ru を含む

14

炭素担持型 Pt/Ru 触媒を、可溶形態の通称名 Nafion EW1100 の 5% 溶液としての Nafion ポリマー電解質膜 (Solution Technology of Mendenhall 製造、ペンシルバニア州、USA) と混合してペーストを作成し、電極に適用した。適用方法は当該技術分野で一般に用いられるスクリーン印刷、ローリング、塗布等の任意の方法で可能であった。この層の白金ローディングは、電極表面の全体にわたって 0.25 mg/cm^2 であった。電極を 70°C の真空中で乾燥し、作成を完了した。

10 【0047】例 1 と同様にして、未担持白金黒の 4.0 mg/cm^2 のローディングの均一な層とダウケミカル社の膜を含む標準カソードを用いて MEA を作成した。

【0048】比較例 3

同様な多孔質導電性炭素繊維ペーパー基材の 1 つの表面上に、例 3 に記載と同様な Pt/Ru 触媒と、可溶形態の Nafion 固体ポリマー電解質膜を含むペースト混合物をコーティングすることにより、低白金ローディングの均一な層の通常のアノードを作成した。ペーストは例 3 と同様な仕方で適用し、電極表面の全体にわたって 0.25 mg/cm^2 の白金ローディングの均一な層を形成した。電極を 70°C の真空中で乾燥し、作成を完了した。例 3 と同様にして MEA を作成した。

20 【0049】結果を図 3 に示す。本発明の例 3 は図中の説明で「パッチ」電極と称し、通常の比較例は「単一層」と称す。 700 A/ft^2 の電流密度でのセル電圧性能を、水素燃料中の空気抜き (bleed) 濃度の関数として測定した。米国特許第 4910099 号に記載のこの方法は、電極触媒毒により性能低下を起こすであろう低レベルの一酸化炭素不純物の酸化・除去を行うために、
30 少量の空気を水素燃料の流れの中に導入することを含む。図 3 は、空気抜きゼロにおける比較例 3 の単一の均一な電極層の性能は、水素燃料が 40 ppm の一酸化炭素 (CO) を含む燃料で置き変わったときに低下することを示す。空気抜きが導入されてそのレベルが増すと、性能は向上し、やがて一酸化炭素毒を含まない水素の性能に達する。例 3 の不均一電極を用いると、ゼロの空気抜きでやはり多少の性能低下が観察されるが、気相触媒相の存在により、空気抜きが導入されたときに性能ははるかに急速に向上する。このことは、一酸化炭素が電極触媒含有層に達する前に、一酸化炭素毒のより効率的な酸化を促進する気相触媒含有層の存在に起因する。

【0050】図面は上記の 3 つの態様を説明するためのものである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】ガスの入口から出口に減少する電極触媒の勾配を有する電極を使用したときの改良された電極性能を示すグラフである。

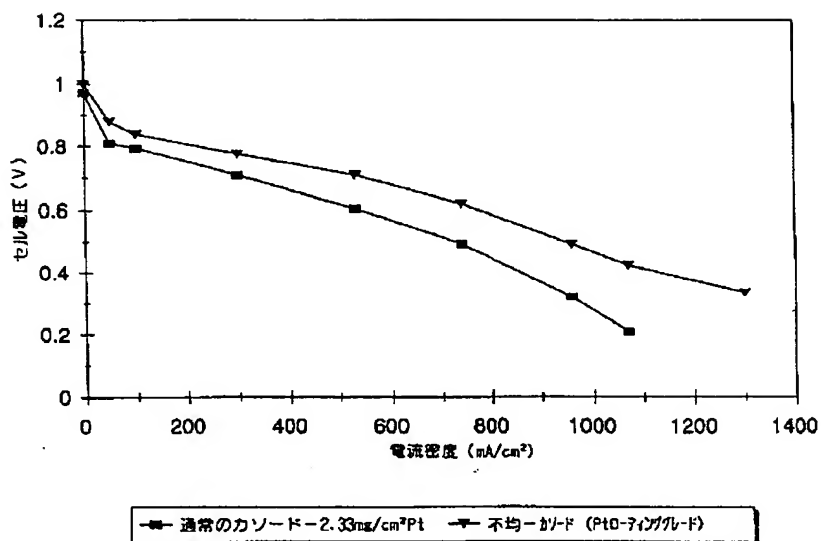
【図 2】電極触媒層がガスフィールドフローに一致するときの電極性能を示すグラフである。

50 【図 3】気相触媒がガス入口に存在するときの改良され

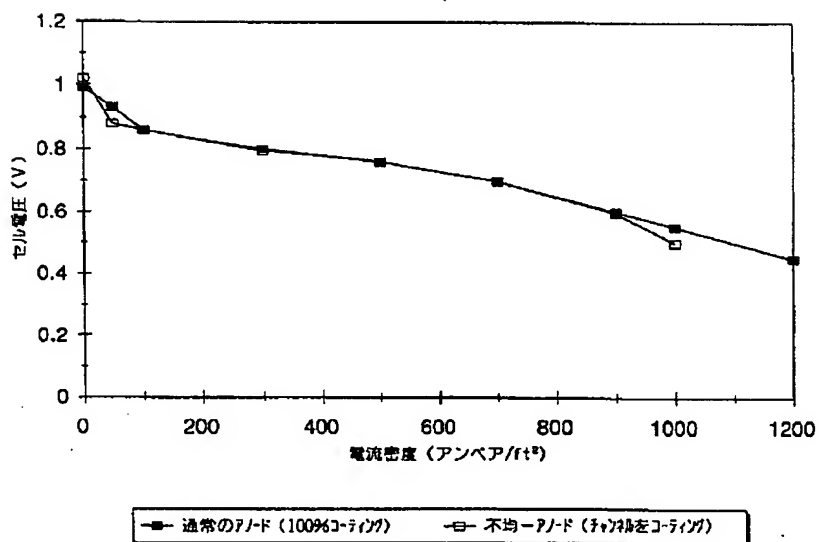
(9)

た電極性能を示すグラフである。

【図 1】

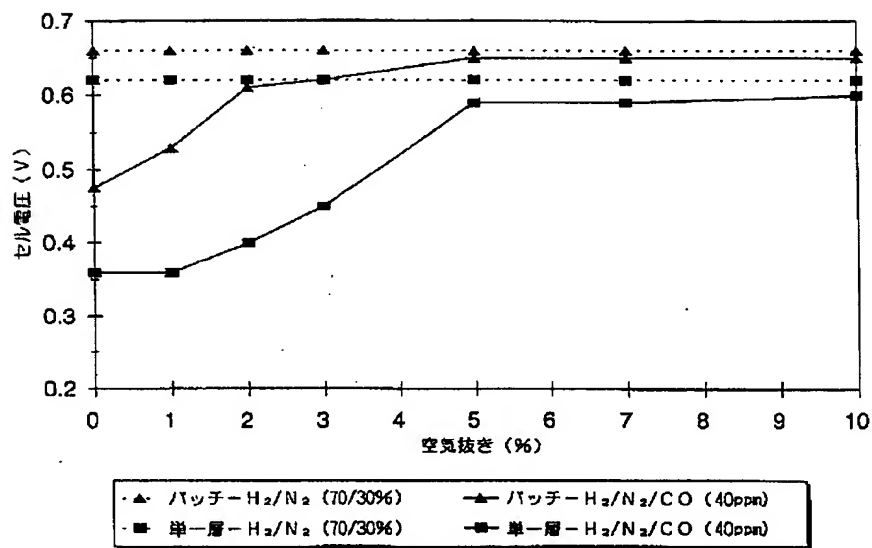


【図 2】



(10)

【図 3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

H 0 1 M 8/02

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

E 9444-4K

(72) 発明者 ジョン マルコルム ギャスコイン
イギリス国, ハイ ウィコンブ エイチビ
ー14 4 ビービー, ブレッドロー リッ
ジ, ルーツ グリーン, リダスカ (番地な
し)

(72) 発明者 グラハム アラン ハーズ
イギリス国, オクソン オーエックス10
8 ビージー, ウォーリングフォード, クロ
ーマーシュ ギフォード, クローマーシュ
ヒル 176